

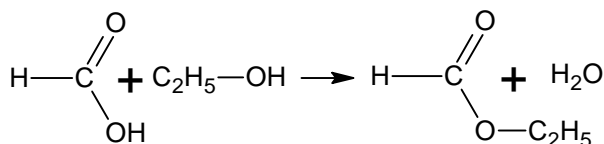
## DOC 06

## L'équilibre d'estérification-hydrolyse

▪ Les esters ont très souvent une odeur agréable : ils sont présents dans les huiles essentielles et sont utilisés en parfumerie. On les utilise également comme arôme naturel ou de synthèse dans l'industrie alimentaire.

## La réaction d'estérification

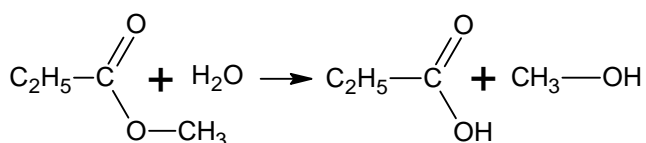
► ► L'estérification est la réaction entre un acide carboxylique et un alcool.



Synthèse du méthanoate d'éthyle à partir de l'acide méthanoïque et de l'éthanol

## La réaction d'hydrolyse

► ► L'hydrolyse d'un ester est la réaction entre un ester et de l'eau



Réaction d'hydrolyse du propanoate de méthyle

## L'équilibre estérification-hydrolyse

## Caractéristiques des réactions

## (1) Ces 2 réactions sont lentes

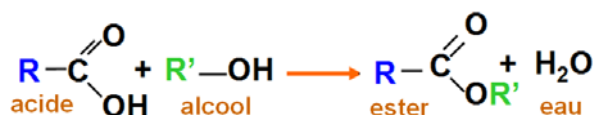
→ La quantité de matière d'ester formé au cours de l'estérification ou la quantité d'ester décomposé au cours de l'hydrolyse augmente progressivement au cours du temps

On les accélère en augmentant la température du mélange et en rajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique (catalyseur)

## (2) Ces 2 réactions sont limitées

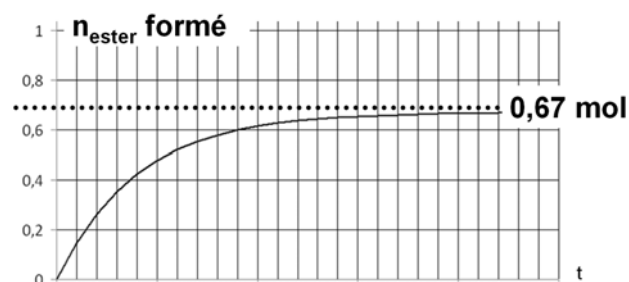
→ La quantité de matière d'ester formé ou d'ester décomposé n'est pas celle attendue

## Estérification

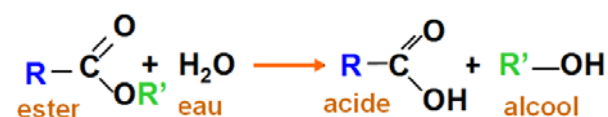


A partir d'1 mole d'acide et d'1 mole d'alcool, on devrait obtenir 1 mole d'ester et 1 mole d'eau

→ En réalité, on obtient seulement 0,67 mole d'ester

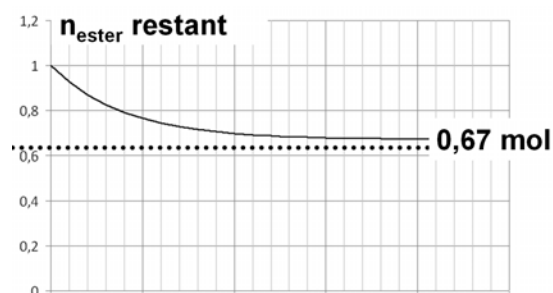


## Hydrolyse



À partir d'1 mole d'ester et d'1 mole d'eau, on devrait obtenir 1 mole d'acide et 1 mole d'alcool

→ En réalité, on obtient seulement 0,33 mole d'acide et 0,33 mole d'alcool ; il reste 0,67 mole d'ester



► ► Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont des réactions lentes et limitées

## Vers un état d'équilibre



▪ L'estérification et l'hydrolyse sont des réactions inverses l'une de l'autre.

→ Au cours de la réaction d'estérification, l'acide carboxylique et l'alcool réagissent pour former l'ester et l'eau

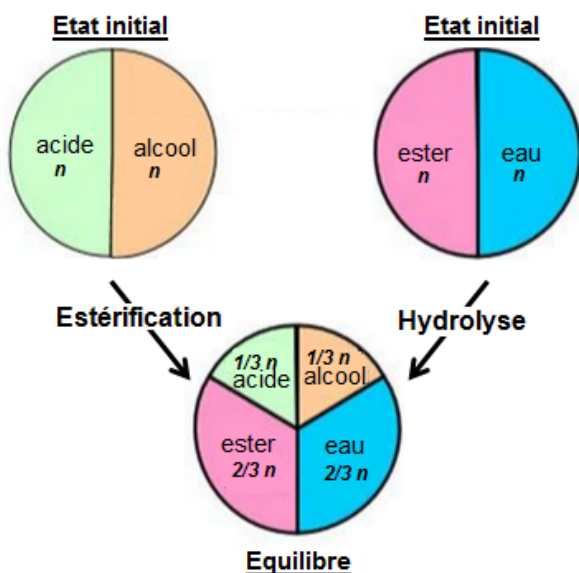
→ L'ester et l'eau produits sont consommés par la réaction d'hydrolyse.

→ L'acide et l'alcool issus de la réaction d'hydrolyse sont à leur tour consommés par la réaction d'estérification

→ Les 2 réactions se poursuivent ensemble tout en se limitant réciproquement

▶ ▶ Les réactions d'estérification et hydrolyses, inverses l'une de l'autre, se poursuivent simultanément en se limitant réciproquement, et conduisent à un équilibre chimique

▪ L'expérience montre que pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool ainsi que pour un mélange équimolaire d'ester et d'eau, la composition du mélange final est la même



▪ La réaction a alors atteint son état d'équilibre

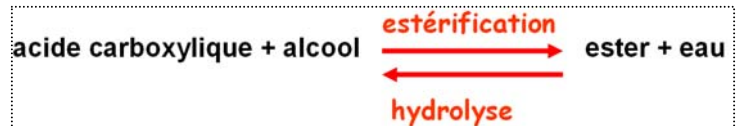
→ L'équilibre chimique est atteint lorsque les deux réactions ont la même vitesse

→ L'état d'équilibre est caractérisé par le mélange des 4 espèces chimiques (acide carboxylique, alcool, ester et eau) dont les proportions restent constantes au cours du temps.

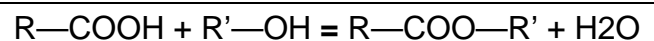
→ L'équilibre chimique est dit **dynamiques** car les deux réactions ont lieu constamment en sens inverse dans le milieu réactionnel et ont des vitesses égales (ce qui signifie que pendant une durée donnée, il y a autant de mole d'ester qui se forme par estérification que de mole d'ester qui disparaît par hydrolyse)

## Equation de l'état d'équilibre

▪ Les deux réactions d'estérification et d'hydrolyse, toutes deux lentes, sont inverses et se limitent l'une l'autre. Elles conduisent toutes les deux vers le même état d'équilibre, atteint quand la réaction directe et la réaction inverse s'effectuent à la même vitesse.



▪ On écrit cet état d'équilibre de la manière suivante :



Le signe égal « = » indique que la réaction chimique conduit à un état d'équilibre et que la réaction peut avoir lieu dans les deux sens

## Constante d'équilibre

▪ Pour la réaction d'estérification, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[\text{ester}] \times [\text{eau}]}{[\text{acide}] \times [\text{alcool}]}$$

Remarque :

Lors de la réaction d'estérification, nous ne sommes plus en solution aqueuse. L'eau n'est plus le solvant et devient un réactif ou un produit à part entière : sa concentration apparaît donc dans la constante d'équilibre.

$$\text{On a alors : } K = Q_{r,eq} = \frac{\frac{n_{\text{ester}}}{V} \times \frac{n_{\text{eau}}}{V}}{\frac{n_{\text{acide}}}{V} \times \frac{n_{\text{alcool}}}{V}}$$

$$\Rightarrow K = Q_{r,eq} = \frac{n_{\text{ester}} \times n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \times n_{\text{alcool}}}$$

## Vers un meilleur rendement...

### Rendement de la réaction

#### ▪ Appelons

$n_{\text{exp}}$  : la quantité de matière du produit synthétisé

$m_{\text{exp}}$  : la masse du produit synthétisé

$n_{\text{théorique}}$  : la quantité de matière théorique du produit synthétisé si la réaction avait été totale

$m_{\text{théorique}}$  : la masse théorique du produit synthétisé si la réaction avait été totale

▪ Le rendement d'une synthèse organique se définit par

$$\text{rend} = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{théorique}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théorique}}}$$

↳ Le rendement d'une réaction d'estérification dans le cas où les réactifs sont dans les proportions équimolaires est de **67%**.

Un industriel ne peut pas se contenter d'un rendement de 67% pour l'obtention d'un ester. Son but est donc de trouver la recette pour obtenir des réactions ayant de meilleurs rendements.

### Quelles sont les méthodes à utiliser ?

► ► **Afin d'augmenter le rendement d'une synthèse d'un produit, on peut :**

- Ajouter un réactif en excès
- Eliminer un produit au cours de la synthèse
- Changer un des réactifs
- Modifier la température du milieu réactionnel
- Limiter les réactions concurrentes

### (1) Ajouter un réactif en excès

▪ Le tableau ci-dessous donne le rendement d'une réaction d'estérification en fonction de la proportion des réactifs :

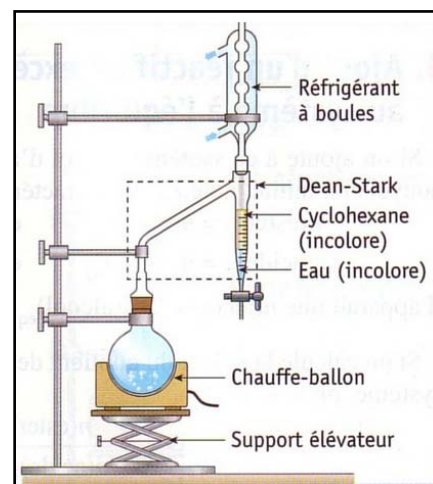
Composition du mélange initial (mol)	acide	5	2	1	1	1
	alcool	1	1	1	2	5
Rendement (%)		95	85	67	85	95

↳ On constate que **mettre un réactif en excès dans l'état initial est très avantageux pour obtenir un bon rendement** ; on choisira bien sûr le moins cher.

### (2) Eliminer un produit au cours de sa formation

#### ▪ Elimination de l'eau formée

Pour augmenter le rendement de la synthèse d'un ester, on peut éliminer l'eau en phase vapeur en utilisant un solvant organique et un Dean-Stark



- Dans le mélange réactionnel initial, introduire en plus des réactifs (acide carboxylique et alcool) un solvant organique (le cyclohexane par exemple) et quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition.

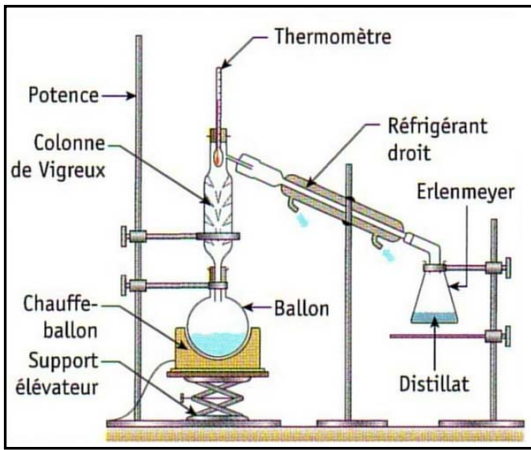
- Le chauffage du milieu réactionnel entraîne la formation d'un composé mixte (cyclohexane + eau), de température d'ébullition inférieure à celles de tous les autres constituants du mélange.

- Ce composé monte dans le Dean-Stark puis dans le réfrigérant, il se liquéfie et se retrouve dans le tube vertical gradué préalablement rempli aux trois quarts avec du cyclohexane.

- La séparation eau-cyclohexane se produit : l'eau est plus dense que le cyclohexane, elle tombe au fond du tube. Le cyclohexane retourne dans le ballon lorsque le tube vertical est rempli.

- On peut à l'aide du robinet éliminer l'eau.

### ▪ Séparation de l'ester formé



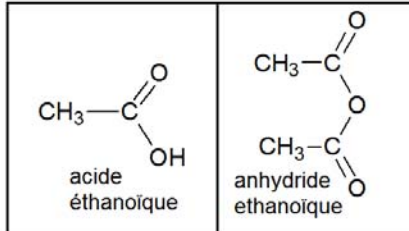
Avec un montage de distillation, on peut séparer l'ester du milieu réactionnel dès sa formation.

L'ester (qui a une température d'ébullition faible par rapport à l'eau, l'acide et l'alcool), va passer dans la colonne de vigreux à l'état gazeux, puis va passer dans le réfrigérant où il se transforme en liquide et retombe dans l'erlenmeyer.

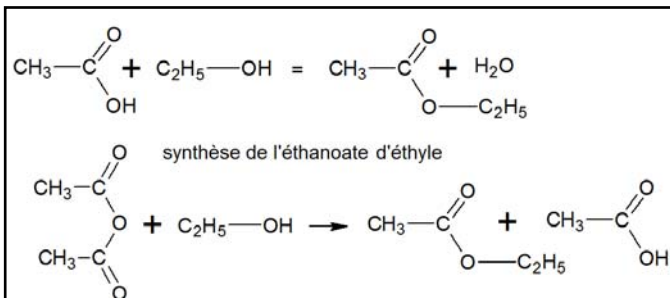
### (3) Changer un des réactifs

▪ Au lieu d'utiliser un acide carboxylique, certaines estérifications utilisent **un anhydride d'acide**

Par exemple on peut remplacer l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque



L'estérification ne forme pas alors un ester et de l'eau mais un ester et un acide carboxylique



↳ La réaction mettant en jeu un anhydride d'acide est naturellement rapide (on peut encore accélérer cette réaction par un chauffage modéré et l'emploi d'un catalyseur comme l'acide sulfurique) et surtout **TOTALE !!** Ce qui accroît considérablement le rendement de la réaction.

### (4) Modifier la température du milieu réactionnel

▪ Augmenter la température d'un système réactionnel permet généralement d'augmenter la vitesse des réactions qui y ont lieu. Ceci est le cas lorsque la réaction est endothermique.

↳ Or **les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont athermiques**, (c'est à dire qui ne dégagent ni n'absorbent pas de chaleur). L'augmentation de la température ne permet pas d'améliorer ici le rendement. La hausse de température permet seulement d'accélérer la réaction (sans toucher au rendement) : c'est un facteur cinétique

### (5) Limitier les réactions concurrentes

▪ Pas de réactions concurrentes dans le cas des réactions d'estérification et d'hydrolyse.

### Pourquoi ces méthodes ?

▪ Rappelons l'expression du quotient de réaction dans l'état d'équilibre (pour l'estérification)

$$K = Q_{r,eq} = \frac{n_{\text{ester}} \times n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \times n_{\text{alcool}}}$$

↳ Si alors que le système est dans son état d'équilibre, on rajoute une quantité de réactif (soit de l'acide, soit de l'alcool), on fait diminuer le  $Q_r$  qui devient inférieur au  $K$  ; le système évolue alors dans le sens direct (sens de la consommation de réactif) afin d'augmenter  $Q_r$ .

↳ De la même manière, si on élimine un des produits de la réaction (l'ester ou l'eau), le  $Q_r$  diminue alors et devient inférieur à  $K$  : le système évolue dans le sens direct pour compenser cette élimination.

▪ On peut également raisonner en utilisant le principe de Le Chatelier (1884)

« Si un système chimique à l'équilibre est soumis à une modification de certains paramètres ayant pour effet de perturber cet équilibre, le système évolue dans la direction qui contrecarre la modification imposée, »

Donc si on augmente la quantité d'un des réactifs, le système évolue dans le sens de la consommation du réactif en excès. Si on élimine un des produits, le système évolue dans le sens de la formation du produit éliminé.